

METHOD FOR FORMING FINE PARTICLE FROM SILICONE RESIN, AND FINE PARTICLE OBTAINED BY THE SAME**Publication number:** JP2003096198 (A)**Publication date:** 2003-04-03**Inventor(s):** SANTO HIDEYUKI; SUGIYAMA KUNITOSHI; ITO YOSHIHIKO; ARAI KUNIO; AJIRI MASAFUMI**Applicant(s):** RICOH KK**Classification:**

- International: G03G9/10; B01J3/00; B01J19/00; B09B3/00; B29B17/02; C08J3/12; G03G9/113; G03G9/10; B01J3/00; B01J19/00; B09B3/00; B29B17/02; C08J3/12; G03G9/113; (IPC1-7): C08J3/12; B01J3/00; B01J19/00; B09B3/00; B29B17/02; G03G9/10; G03G9/113; C08L83/04

- European:**Application number:** JP20010289079 20010921**Priority number(s):** JP20010289079 20010921**Abstract of JP 2003096198 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for obtaining a silicone resin fine particle by employing a silicone resin as a starting material, and, in particular, to provide a means for effectively utilizing a silicone resin to be discarded. **SOLUTION:** The method for forming a fine particle from a silicone resin comprises forming a fine particle by treating a silicone resin with water in a supercritical state (a region of a pressure higher than the critical pressure and a temperature higher than the critical temperature) or a subcritical state (a region where the pressure is slightly lower than the critical pressure and/or the temperature is slightly lower than the critical temperature). As the silicone resin, a developer carrier for electrophotograph can be employed. A silicone resin fine particle and a core can be obtained from a carrier and the carrier can be regenerated.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96198

(P2003-96198A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロド [*] (参考)
C 0 8 J 3/12	CFH	C 0 8 J 3/12	CFHZ 2 H 0 0 5
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 D 0 0 4
			N 4 F 0 7 0
B 0 9 B 3/00		B 2 9 B 17/02	4 F 3 0 1
	Z A B	G 0 3 G 9/10	4 G 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-289079(P2001-289079)

(22) 出願日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山東 秀行

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 杉山 邦利

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100078894

弁護士 小松 秀昌 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン樹脂から微粒子を形成する方法及びこの方法により得られた微粒子

(57) 【要約】

【課題】 シリコーン樹脂を原料としてシリコーン樹脂微粒子を得る方法を提供することであり、特に廃棄されるシリコーン樹脂の有効利用の手段を提供する。

【解決手段】 シリコーン樹脂を超臨界（臨界圧力、臨界温度以上の領域）又は亜臨界（臨界温度、臨界圧力より両方又はいずれか一方がわずかに低い領域）状態の水で処理して微粒子を形成することを特徴とするシリコーン樹脂から微粒子を形成する。シリコーン樹脂としては電子写真用の現像剤キャリアを用いることができ、キャリアからシリコーン樹脂微粒子、芯材を得ることができキャリアを再生できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコーン樹脂を超臨界（臨界圧力、臨界温度以上の領域）又は亜臨界（臨界温度、臨界圧力より一方又はいずれか一方がわずかに低い領域）状態の水で処理して微粒子を形成することと特徴とするシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【請求項2】 前記シリコーン樹脂が、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン、又はアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンのいずれかで変成したシリコーン樹脂であることを特徴とする請求項1記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【請求項3】 前記シリコーン樹脂が、電子写真用の現像剤キャリアの被覆樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法により得られた微粒子。

【請求項5】 請求項3記載の方法によって電子写真用の現像剤キャリアの表面のシリコーン樹脂をシリコーン樹脂微粒子として剝離形成し、キャリアの芯材を得、該芯材を再コートすることと特徴とするキャリアの再生方法。

【請求項6】 請求項5記載のキャリアの再生方法により得られた電子写真用現像剤キャリア用芯材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン樹脂の微粒子の製造方法、特に超臨界又は亜臨界流体を用いた微粒子の製造方法に関する。また、電子写真用キャリアに付着したシリコーン樹脂の再利用技術に関し、シリコーン樹脂を用いるさまざまな分野、例えば光ファイバーの被覆樹脂の再利用にも応用可能である。

【0002】

【従来の技術】超臨界流体を用いた粒子生成法としてRES法、水熱合成法などがある。RES法は、原料を超臨界流体に溶解させた後、ノズルから噴射することによって急速に減圧させて粒子を析出させる方法で、nmから μ m径の粒子を生成することができる。水熱合成法は金属塩水溶液を加熱し加水分解させ、金属水酸化物を生成する方法、高温においては水素反応が起き金属化合物粒子が生成する方法である（以上水熱ハンドブックより）。

【0003】また別の方法として、特開9-94473号公報及び特開8-113652号公報に開示の方法がある。前者は超臨界流体中に固体粒子を分散し、ノズルから噴射させて破砕させ、微粒子を得る方法であり、後者は高分子固体を超臨界二酸化炭素又は極性有機溶媒に溶解させ、急速膨張させることにより高分子の微粒子を得る方法である。

【0004】従来の技術の中では超臨界流体を用いてシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法、シリコーン樹脂の分解と同時に微粒子を形成する方法、又は使用済みシリコーン樹脂をリサイクルして微粒子を形成する方法はなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のシリコーン樹脂微粒子を形成する方法は、新しい原料を用いて粒子を形成する方法であり、使用済みのシリコーン樹脂は不溶不融の物質で焼却も難しく有効な処理手段もなく、多くは埋め立てられている。特に一般の複写機の現像剤に用いられる電子写真用の現像剤キャリアは磁性体にシリコーン樹脂をコーティングした構成のものが多く使われており、劣化したキャリアは廃棄されるものが多く、再利用されてこなかった。

【0006】そこで、本発明の目的は、第一にシリコーン樹脂を原料として微粒子を得る方法を提供することであり、特に廃棄されるシリコーン樹脂の有効利用の手段を提供することである。さらに廃棄される電子写真用の現像剤キャリアを本発明の方法によって処理することによって、キャリアのコーティングのシリコーン樹脂から微粒子を得ること、かつシリコーン樹脂を除去したキャリア内部の芯材を再利用することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、顕微鏡検査の結果、シリコーン樹脂を超臨界又は亜臨界状態の水で処理して微粒子を得ることにより、本発明の目的を達成できることを見出した。すなわち、本発明は以下の（1）～（6）からなる。

【0008】（1）シリコーン樹脂を超臨界（臨界圧力、臨界温度以上の領域）又は亜臨界（臨界温度、臨界圧力より一方又はいずれか一方がわずかに低い領域）状態の水で処理して微粒子を形成することと特徴とするシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【0009】（2）前記シリコーン樹脂が、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン、又はアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンのいずれかで変成したシリコーン樹脂であることを特徴とする（1）記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【0010】（3）前記シリコーン樹脂が、電子写真用の現像剤キャリアの被覆樹脂であることを特徴とする（1）又は（2）記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法。

【0011】（4）前記（1）～（3）のいずれかに記載のシリコーン樹脂から微粒子を形成する方法により得られた微粒子。

【0012】（5）前記（3）記載の方法によって電子写真用の現像剤キャリアの表面のシリコーン樹脂をシリコーン樹脂微粒子として剝離形成し、キャリアの芯材を

得、該芯材を再コートすることを特徴とするキャリアの再生方法。

【0013】(6)前記(5)記載のキャリアの再生方法により得られた電子写真用現像剤キャリア用芯材。

【0014】本発明は、シリコーン樹脂を超臨界又は亜臨界状態の水で処理して微粒子を形成することを特徴とするもので、得られた微粒子は、均一粒径をもった球形粒子である。

【0015】超臨界及び亜臨界状態を説明するために、まず水の状態図を図5に示す。本発明における超臨界又は亜臨界状態の水の温度及び圧力としては、300℃以上かつ20MPa以上であることが好ましい。さらに、好ましい範囲は、350℃以上かつ25MPa以上である。温度が300℃未満、又は圧力が20MPa未満であると、均一粒径の粒子を得ることができない。

【0016】更に、超臨界又は亜臨界状態における温度、圧力を調節することにより、この球形粒子の粒径を制御することができ、容易な制御手段で球形粒子の粒径を制御することが可能となる。一般に温度、圧力を高くするほど得られる粒子径は小さくなる。

【0017】また、本発明において、超臨界又は亜臨界状態から、常温常圧に戻す過程は、急冷する又は急膨張することが好ましい。このようにすることにより均一な径の粒子とすることができる。

【0018】本発明のシリコーン樹脂から微粒子を得る操作としては、反応容器に原料のシリコーン樹脂を1度に仕込み、超臨界又は亜臨界状態の水は実質的に回分操作で得て、反応後1度に排出する回分操作であり、水の量がシリコーン樹脂の少なくとも1倍以上であることが好ましい。シリコーン樹脂の量に比べて水の量が少ない*30

(シリコーン樹脂)

RSR213 (東レダウコーニング・シリコーン株式会社製)

800.00重量部

RSR213A CAT (東レダウコーニング・シリコーン株式会社製)

177.20重量部

上記を混合後アルミ版に塗布し、200℃で約30分焼※ 成し、シリコーン樹脂を得た。

(超臨界水処理)

上記シリコーン樹脂

水

1.0重量部

2.85重量部

上記混合物を反応容器に入れ、内部の空気をアルゴンで置換した。400℃に調整した図4(B)に示す流動砂浴中で反応容器を一定時間(1時間)反応させた。容器内部圧力は400℃に加熱することで水の膨張圧により35MPaまで達した。反応後、反応容器を水中に入★

実施例2

(超臨界水処理)

実施例1のシリコーン樹脂

水

1.0重量部

1.0重量部

上記混合物を図4(A)に示す反応容器に入れ、内部の空気をアルゴンで置換した。400℃に調整した図4

*と樹脂が充分分解されず粒子が得られない。また、流通管内に原料を仕込み、そこに超臨界又は亜臨界状態の水を流すことで反応させることもできる。

【0019】本発明に用いるシリコーン樹脂としては、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン、又はアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変成したシリコーン樹脂が好ましい。シリコーン樹脂は、新しい原料を用いてもよいが、電子写真用の現像剤キャリアの被覆樹脂であってもよい。現像剤キャリアとしては、不良もしくは使用済みのキャリアであってもよい。

【0020】シリコーン樹脂として電子写真用の現像剤のキャリアの被覆樹脂を用いると、超臨界又は亜臨界状態の水によりキャリアが処理される。すなわち、キャリアからシリコーン樹脂がシリコーン樹脂微粒子として剥離形成され、キャリアが芯材とシリコーン樹脂に分離される。得られた芯材は回収し洗浄乾燥した後、再びコートすることによりキャリア用芯材としてリサイクルすることができる。キャリアが少なくとも磁性体とシリコーン樹脂から構成されていると、磁性体も回収することができ、再利用することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0022】実施例1

図4(A)に示す容積6cm³のSUS316製の反応容器を用いて下記のシリコーン樹脂から微粒子を形成した。

40★れ反応を停止させた。反応液を濾過し生成粒子を回収した。得られた生成粒子は球形で直径約0.3μmであった。得られた生成粒子の電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0023】

(B)に示す流動砂浴中で反応容器を一定時間(1時間)反応させた。容器内部圧力は400℃に加熱するこ

とで水の膨張圧により25MPaまで達した。反応後、反応容器を水浴中に入れ反応を停止させた。反応液を遠心分離し生成粒子を回収した。得られた生成粒子は球形で直径約1.5 μ mであった。得られた生成粒子の電子顕微鏡写真を図2に示す。

上記キャリア

水

上記混合物を図4(A)に示す反応容器に入れ、内部の空気をアルゴンで置換した。400℃に調整した図4(B)に示す流動砂浴中で反応容器を一定時間(1時間)反応させた。容器内部圧力は400℃に加熱することで水の膨張圧により25MPaまで達した。反応後、反応容器を水浴中に入れ反応を停止させた。反応液を遠心分離し生成粒子を回収した。得られた生成粒子は球形で直径約1.5 μ mであった。得られた生成粒子の電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0025】

【発明の効果】本発明のシリコン微粒子を形成する方法により、シリコン樹脂として新しい原料を用いて容易な方法で均一な粒子径をもつ球形粒子を形成することができる。また、使用済みシリコン樹脂からも容易な※

*【0024】実施例3

(キャリアの超臨界水処理) 現像剤であるRICHODEVELOPER TYPE6(株式会社リコー製)を風飾を用いトナーとキャリアに分離した。

0.3重量部

1.0重量部

※方法で均一な粒子径をもつ球形粒子を形成することができ、資源を有効活用できる。また、容易な制御手段で球形粒子の粒子径を制御できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた微粒子の電子顕微鏡写真である。

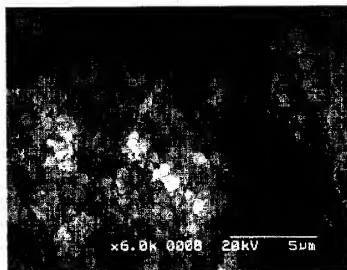
【図2】実施例2で得られた微粒子の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で得られた微粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の実施例で用いた反応容器(A)及び、反応容器の加熱装置(B)である。

【図5】水の状態図である。

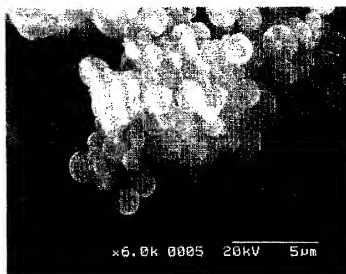
【図1】



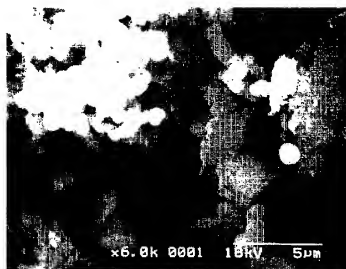
(5)

特開2003-96198

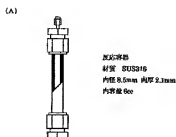
【図2】



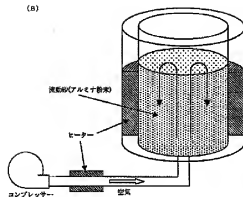
【図3】



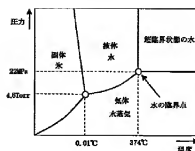
【図4】



(B)



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

F I

タームコード (参考)

B 2 9 B 17/02
G 0 3 G 9/10
9/113
// C 0 8 L 83:04

C 0 8 L 83:04
G 0 3 G 9/10
B 0 9 B 3/00

3 5 2
3 0 4 Z
Z A B

(71)発明者 伊藤 嘉彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 新井 邦夫
宮城県仙台市太白区高沢3丁目4-8

(73)発明者 阿部 雅文
宮城県仙台市太白区三神峯1-3-4-
203

Fターム(参考) 2H005 BA00 BA02 BA06 BA31 CA12
4D004 AA07 AA50 BA06 BA10 CA12
CA14 CA34 CA39 CB04 CB31
CC03 DA02 DA07
4F070 AA60 AB01 AB02 AB03 AB05
AC12 DA60 DC07 DC11
4F301 AA21 BF06 BF23 BF31
4G075 AA22 AA27 AA37 BB03 BB05
CA02 CA03 CA65 DA02 EA06
EB12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096198

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
B01J 3/00
B01J 19/00
B09B 3/00
B29B 17/02
G03G 9/10
G03G 9/113
// C08L 83:04

(21)Application number : 2001-289079

(22)Date of filing : 21.09.2001

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(72)Inventor : SANTO HIDEYUKI
SUGIYAMA KUNITOSHI
ITO YOSHIHIKO
ARAI KUNIO
AJIRI MASAFUMI

(54) METHOD FOR FORMING FINE PARTICLE FROM SILICONE RESIN, AND FINE PARTICLE
OBTAINED BY THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for obtaining a silicone resin fine particle by employing a silicone resin as a starting material, and, in particular, to provide a means for effectively utilizing a silicone resin to be discarded.

SOLUTION: The method for forming a fine particle from a silicone resin comprises forming a fine particle by treating a silicone resin with water in a supercritical state (a region of a pressure higher than the critical pressure and a temperature higher than the critical temperature) or a subcritical state (a region where the pressure is slightly lower than the critical pressure and/or the temperature is slightly lower than the critical temperature). As the silicone resin, a developer carrier for electrophotograph can be employed. A silicone resin fine particle and a core can be obtained from a carrier and the carrier can be regenerated.

* NOTICES *

JPO and INPT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. See above the word which can not be translated

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]

A method for forming particles from silicone resin processing silicone resin with water of supercritical fluid from the critical temperature and critical pressure, and subcritical (both or either) at a slightly low field from critical temperature and the critical pressure) state, and forming particles.

[Claim 2] How to form particles from the silicone resin according to claim 1, wherein said silicone resin is the silicone resin which carried out conversion with straight silicone which consists only of an ORQANO siloxane bond, alkyl polyester, epoxy, or urethane.

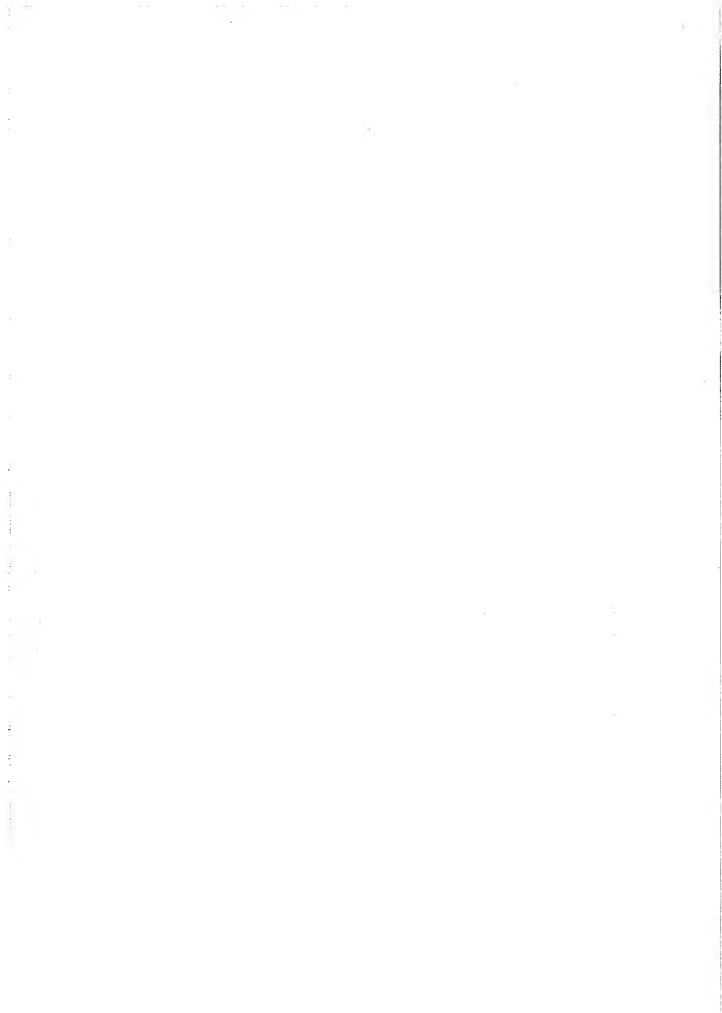
[Claim 3] A way said silicone resin forms particles from the silicone resin according to claim 1 or 2 being coated resin of a developer carrier for electro photography.

[Claim 4] A way said particles are obtained from the silicone resin according to any one of claims 1 to 3 by a method of forming particles.

[Claim 5] A regeneration method of a carrier carrying out exfoliation formation by a method according to claim 3 by making silicone resin of the surface of a developer carrier for electro photography into silicone resin particles, obtaining a core material of a carrier, and carrying out the re-coat of this core material.

[Claim 6] A core material for developer carriers for electro photography obtained by a regeneration method of the carrier according to claim 5.

[Translation done.]



RSR213 (made by Dow Corning Tera Silicone, Inc.)

0000.00 weight section RSR213A CAT (made by Dow Corning Tera Silicone, Inc.)

The 17.720 weight-% section above was applied to the after-mixing aluminum version, it calcinated at 200°C for 24 hours, and the silicon resin was obtained.

(Superficial water treatment)

The above-mentioned silicone resin 1.0 weight-% section Water The 2.85 weight-% section above-mentioned mixture was put into the reaction vessel, and argon replaced internal air. The fixed time (1 hour) reaction of the reaction vessel was carried out in the flow sand bath shown in drawing 4 (B) adjusted to 400 mm. Container internal pressure reached to 35MPa with water-expansion pressure by heating at 400 °C. After the reaction, the reaction vessel was put in while bathing itself, and the reaction was stopped. Reaction mixture was filtered and generation particles were collected. The obtained generation particles were shown in drawing 4 (B).

The electron microscope photograph of the obtained generation particles is shown in drawing 1.

[0023]

Example 2 (superficial water treatment)

Silicone resin of Example 1 1.0 weight-% section Water The 1.0 weight-% section above-mentioned mixture was put into the reaction vessel shown in drawing 4 (A), and argon replaced internal air. The fixed time (1 hour) reaction of the reaction vessel was carried out in the flow sand bath shown in drawing 4 (B) adjusted to 400 mm. Container internal pressure reached to 25MPa with water-expansion pressure by heating at 400 °C. After the reaction, the reaction vessel was put in while bathing itself and the reaction was stopped. Reaction mixture was filtered and generation particles were collected. The obtained generation particles were about 1.5 micrometers in diameter in the globular form. The electron microscope photograph of the obtained generation particles is shown in drawing 2.

[0024] RICH DEVELOPER TYPE (Made by Ricoh) which is example 3 (superficial water treatment of a camera) developer was added into the toner and the car using the air separator.

The fixed time (1 hour) reaction of the reaction vessel was carried out in the flow sand bath shown in drawing 4 (B) adjusted to 400 mm. Container internal pressure reached to 25MPa with water-expansion pressure by heating at 400 °C. After the reaction, the reaction vessel was put in while bathing itself and the reaction was stopped. Reaction mixture was filtered and generation particles were collected. The obtained generation particles were about 1.5 micrometers in diameter in the globular form. The electron microscope photograph of the obtained generation particles is shown in drawing 3.

[0025]

[Effect of the Invention] By the method of forming the silicone particles of this invention, the globular form particles which have uniform particle diameter by an easy method using a raw material new as silicone resin can be formed. The globular form particles which have uniform particle diameter by an easy method also from used silicone resin can be formed and resources can be used effectively. The particle diameter of globular form particles is controllable by an easy control means.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and WO/1 are not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. 4*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an electron microscope photograph of the particles obtained in Example 1.

[Drawing 2] It is an electron microscope photograph of the particles obtained in Example 2.

[Drawing 3] It is an electron microscope photograph of the particles obtained in Example 3.

[Drawing 4] It is heating apparatus (B) of the reaction vessel (A) used in the example of this invention, and a reaction vessel.

[Drawing 5] It is a constitutional diagram of water.

[Translation done.]

